

POTENTIOSTATEN - GUT GENUTZT

Potentiostaten sind aus der Sicht eines Elektronikers Operationsverstärker. Ihre besonderen Eigenschaften, die Ausgangsleistung, die Regelgeschwindigkeit, ihre Unempfindlichkeit gegen kapazitive Lasten und der extrem hohe Eingangswiderstand machen sie über den eigentlichen Anwendungszweck hinaus zu sehr vielseitigen Mess- und Regelinstrumenten.

Die Einstellung eines geregelten Potentials zwischen einer Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode ist der eigentliche Zweck eines Potentiostaten. Der Vollständigkeit halber sei die potentiostatische Schaltung einer Zelle dennoch den folgenden Ausführungen vorangestellt.

1. Die potentiostatische Regelung

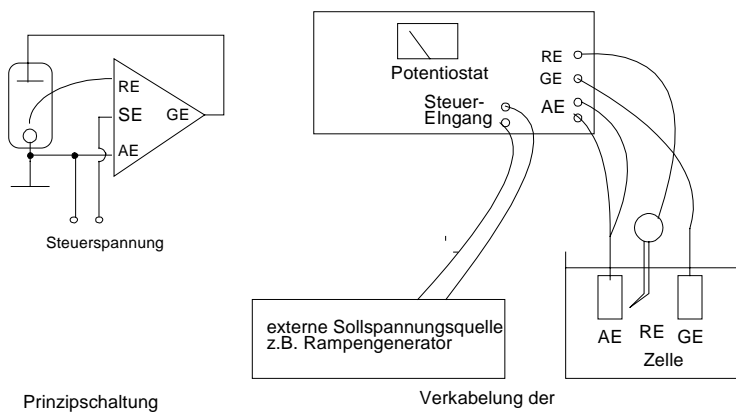


Bild 1: Prinzipschaltung der potentiostatischen Regelschaltung. RE Referenzelektrode, AE Arbeitselektrode, GE Gegenelektrode, SE Steuereingang

Am Steuereingang SE wird eine Steuerspannung eingespeist. Diese Steuerspannung regelt über den Strom zwischen der Arbeitselektrode und eine Gegenelektrode das Potential zwischen der Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode.

Während für konstante Steuerspannung meist die in allen Potentiostaten eingebaute Spannungsquelle verwendet wird, können über einen oder mehrere additiv überlagernde Sollspannungseingänge zeitlich variierende Steuerspannungen eingespeist werden.

2. Potentiostat als gesteuerte Spannungsquelle

Potentiostaten können als präzise, hochbelastbare Präzisionsspannungsquellen verwendet werden. Dazu wird der Gegenelektrodenanschluss mit dem Referenzelektrodenanschluss verbunden. Das mit Hilfe der (internen oder externen) Sollspannungsquelle eingestellte Potential wird dann direkt an der Gegenelektrode geregelt, d.h. die Gegenelektrodenspannung wird konstant gesteuert. Die Belastbarkeit entspricht dem Nennstrom des Geräts, d.h. ein 1 - A - Potentiostat kann in dieser Schaltung die Spannung bis zu einer Strombelastung von 1 A unabhängig von der Strombelastung konstant halten. Um den vollen Spannungsbereich des Potentiostaten zu nutzen, müssen Sie allerdings noch einen Spannungsteiler einfügen, der die Verstärkung des Potentiostaten regelt. Bild 2 zeigt die korrekte Beschaltung für diesen Fall. Die Verstärkung, mit der Sie die maximale Spannung des Potentiostaten erfassen können, ermitteln Sie aus der Maximalspannung, die der Potentiostat an der Gegenelektrode liefern kann, und der Maximalspannung Ihrer Sollspannungsquelle. Nehmen wir an, die Maximalspannung des Potentiostaten betrage 25 V und die Sollspannungsquelle liefert maximal 1 V, dann benötigen Sie einen Spannungsteiler, der die Ausgangsspannung nach

$$(R1 + R2) / R2 = 25 / 1$$

teilt. Der Gesamtwiderstand sollte nicht allzu niederohmig sein, d.h. $R1 + R2$ mag einige Kiloohm bis einige hundert Kiloohm betragen. So genau kommt es bei unserem hohen Eingangswiderstand an der Gegenelektrode nicht an. Wenn Sie für $R1$ 24 kOhm und für $R2$ 1 kOhm verwenden, dann haben Sie einen schönen Wert für die Verstärkung, nämlich 25 - fach.

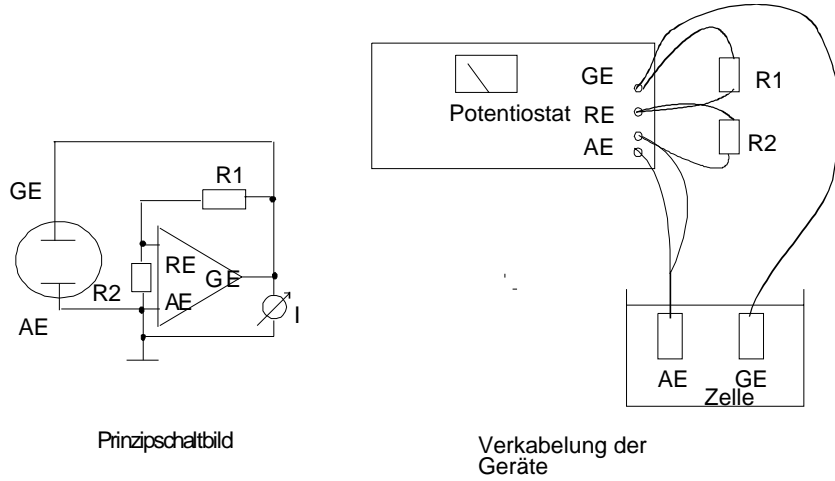
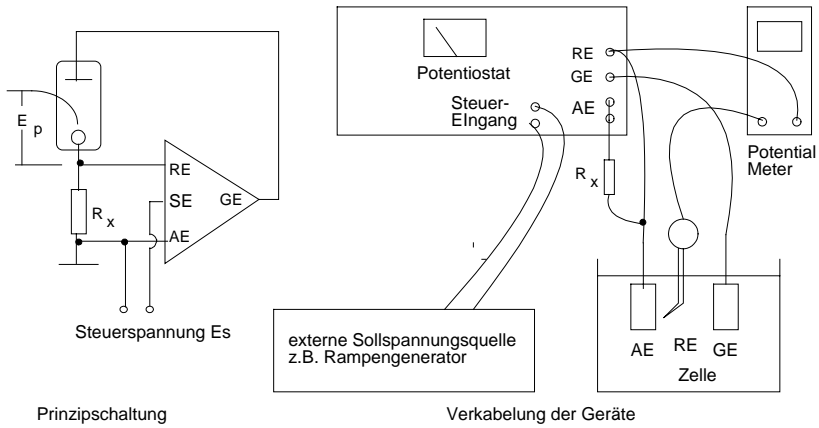


Bild 2: Potentiostat als gesteuerte Spannungsquelle

3. Potentiostaten als gesteuerte Stromquelle

Jeder Potentiostat kann als Galvanostat betrieben werden, auch wenn er über keine Potentiostat/Galvanostat - Umschaltung verfügt. Dazu wird an Stelle des Potentials der Arbeitselektrode bezüglich der Referenzelektrode der Spannungsabfall E_s an einem äußeren Messwiderstand R_x geregelt. Der Wert dieses Messwiderstandes, der in die Stromleitung der Arbeitselektrode eingeschaltet wird und der vom Potentiostaten geregelte Spannungsabfall an ihm bestimmen den Zellenstrom I_c

$$I_c = E_s / R_x$$



Das Einbauminstrument zeigt direkt den Zellenstrom im galvanostatischen Betrieb.

Für die Potentialmessung der Arbeitselektrode gegenüber der Referenzelektrode E_p wird ein zusätzliches hochohmiges Potentialmessgerät benötigt, das zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode angeschlossen wird. Dieses externe Potentialmessgerät muss erdfrei bleiben, da die Arbeitselektrode im galvanostatischen Betrieb nicht mehr an Erde liegt.

Bild 3: Potentiostat als Galvanostat

Der Spannungsabfall an R_x und mit ihm der Zellenstrom kann sowohl mit der internen Sollspannungsquelle als auch über externe Spannung in einen Steuereingang gesteuert werden. Beide Sollspannungen wirken superpositiv.

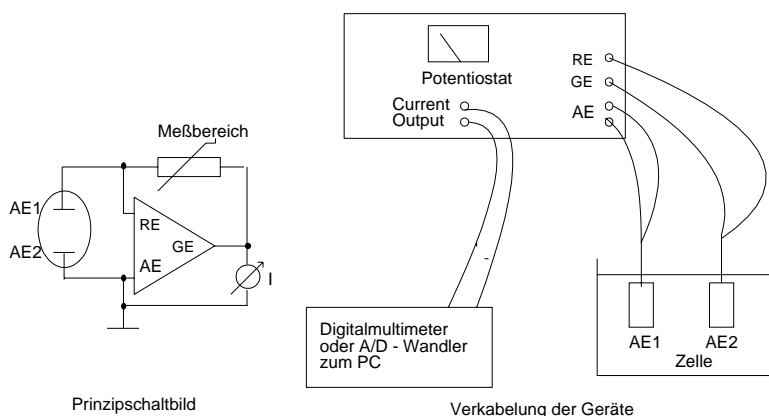
4. Potentiostat als Präzisionsamperemeter (“Null-Ohm-Amperemeter”)

Ein einfaches Amperemeter, wie es zum Beispiel in einem Digitalmultimeter vorhanden ist, misst den Strom indirekt, indem die Spannung gemessen wird, die über einem Messwiderstand proportional dem fließenden Strom abfällt. Ein handelsübliches 3 ½ - stelliges Digitalmultimeter hat einen kleinsten Spannungsbereich von 200 mV, entsprechend werden die Messwiderstände intern geschaltet. Mit anderen Worten: Nutzen Sie die Stromauflösung des Instruments durch die Wahl des passenden Messbereichs voll aus, dann beträgt der Spannungsunterschied während der Messung bis zu 200 mV.

Beispiel: Sie messen einen Strom von 100 µA im Messbereich 200 µA des Digitalmultimeters. Der eingeschaltete Messbereich sei 200 µA. Dazu wird (intern im Multimeter) ein Messwiderstand von 1 kOhm eingeschaltet, über dem nach Georg Simon Ohm $U = R \times I = 1000 \text{ Ohm} \times 100 \text{ µA} = 100 \text{ mV}$ abfallen.

Für die Messung von Strömen in einem elektrischen Schaltkreis ist das solange unschädlich, solange dieser Spannungsabfall nicht auf die übrigen Funktionen im Messobjekt rückwirkt. In einer elektrochemischen Zelle sind aber 100 mV bereits sehr viel: Erinnern Sie sich bitte daran, dass z.B. bei Raumtemperatur bei der Wasserstoffabscheidung eine Potentialveränderung von - 114 mV eine zehnfach grösseren Strom (oder bei + 114 mV zehnfach kleineren Strom) zur Folge hat. Noch drastischer ist der Effekt bei der Metallauflösung: Hier variieren die Ströme bereits mit 59 mV (etwa Eisen) oder gar nur 40 mV pro Stromdekade. Daraus ist ersichtlich, dass ein solches Instrument nicht zur Messung von Kurzschlussströmen zwischen zwei Elektroden einer galvanischen Paarung taugt.

Für elektrochemische Messungen ist deshalb eine Strommessung unerlässlich, die keine Potentialunterschiede zwischen den Messpunkten (d.h. den Elektroden) bewirkt. Dazu werden spezielle "Null - Ohm - Amperemeter" angeboten. Auch einen Potentiostaten können Sie als "Null - Ohm - Amperemeter" schalten. Verbinden Sie dazu wieder Referenzelektrodenanschluss und Gegenelektrodenanschluss. Eine der beiden zu messenden Elektroden wird mit dem Arbeitselektrodenanschlüssen verbunden, die andere mit Referenz- und Gegenelektrodenanschluss.



Jetzt müssen Sie nur noch den passenden Strombereich einstellen. Das Messergebnis können Sie am eingebauten Instrument ablesen, oder am Stromausgang ein hinreichend genaues Voltmeter anschließen: Das zeigt den Strom dann mit Promille - Genauigkeit an.

Bild 4: Potentiostat als Null - Ohm - Amperemeter unter Verwendung des internen Range - Widerstands

Polarität: Bei unseren Potentiostaten wird ein anodischer Strom durch die Arbeitselektrode (Arbeitselektrode ist positiv bezüglich Gegenelektrode) als positiver Strom am Messinstrument angezeigt.

Falls die internen Range - Widerstände für Ihr Vorhaben nicht ausreichen, müssen Sie einen externen Range - Widerstand wie im Schaltbild links zwischen Gegenelektrode und AE 1 einschalten. AE 1 wird gleichzeitig mit REF verbunden. Der Strom wird jetzt über die Spannung zwischen Gegenelektrodenanschluss am Potentiostaten und Erde gemessen. Es gilt wieder

$$I = U / R, \text{ wobei hier } R \text{ der externe Messwiderstand ist.}$$

Anmerkung: Um den galvanische Kurzschlussstrom zu messen, darf keine Sollspannung angelegt sein. Polarisieren Sie nun die Elektrode um wenige mV hin und her, können Sie den Polarisationswiderstand bestimmen (siehe nächster Abschnitt)

5. Eine einfache Methode zur Messung des Polarisationswiderstands

Der Polarisationswiderstand eines Elektrodenpaars ist definiert als die Steigung der Strom -Potentialkurve im Stromnullpunkt. Will man den Polarisationswiderstand als Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit einer Metallelektrode benutzen, ist daher unerlässlich, dass die Polarisation der zweiten Elektrode (i.A: der Gegenelektrode) relativ klein gegenüber der Polarisation der untersuchten Arbeitselektrode ist. Das wird dadurch erreicht, dass man einerseits ein Gegenelektrodenmaterial verwendet, das sich einerseits nicht selbst auflöst, andererseits nur wenig polarisierbar ist. Typische geeignete Materialien für solche Gegenelektroden sind deshalb die Edelmetalle (Gold, Platin) mit hinreichend großen Elektrodenflächen relativ zur Arbeitselektrodenfläche.

Eine in potentiostatischer Technik übliche Arbeitsweise besteht darin, dass man das Ruhepotential der Arbeitselektrode misst, dieses Potential dann als Startpotential für die Messung einstellt und in potentiostatischer Steuerung von diesem Potential ausgehend in anodischer wie in kathodischer Richtung den Bereich ausmisst, den man als linearen Bereich der Strom - Potentialkurve akzeptiert. Üblicherweise kann dies für den Bereich +/- 30 mV um das Ruhepotential als gegeben gelten. Im Zweifelsfall wird man experimentell bestimmen, ob die Geradennäherung für den gewählten Potentialbereich noch akzeptabel ist.

Unter bestimmten Umständen dürfen Sie jedoch eine einfachere Methode anwenden. Das ist möglich, wenn Sie voraussetzen dürfen, dass zwei gleichartige Arbeitselektroden zumindest nahezu potentialgleich bleiben. (Das gilt z.B. dann nicht, wenn an einer Elektrode Lokalkorrosion eintreten kann!). Solange Sie Potentialgleichheit annehmen dürfen, verbinden Sie die eine Arbeitselektrode mit dem Arbeitselektrodenanschluss, die andere wird gleichzeitig an GE und RE des Potentiostaten angeschlossen. Mit der eingebauten Sollspannungsquelle können Sie jetzt sehr einfach polarisieren, indem Sie z.B. 10 mV einstellen und mit dem Polaritätsschalter von - 10 mV auf 0 mV und + 10 mV umschalten. Die Schaltung entspricht wiederum der in Bild 3.

6. Differenzpotentialregelung mittels zweier Potentiostaten

Differenzpotentialregelungen werden u.a. zur Untersuchung von Diffusionsströmen durch eine Membran - dies kann auch eine Metallfolie sein - verwendet. Die potentiostatische Regelung eines Differenzpotentials zwischen zwei Referenzelektroden, z.B. an beiden Seiten einer Membran, erfordert den Einsatz von zwei Potentiostaten.

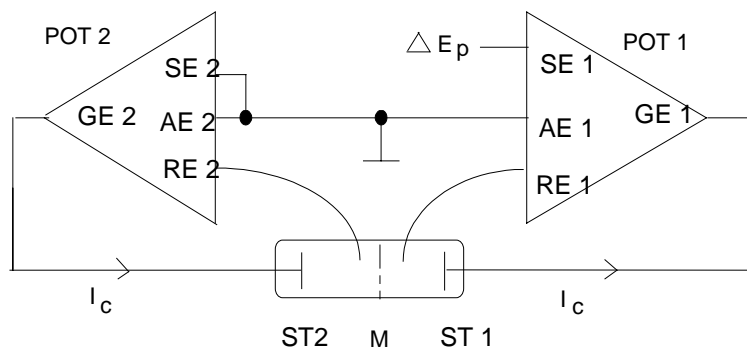


Bild 5: Differenzpotentialregelung mit zwei Potentiostaten. ΔE_p Differenzpotential, I_c Zellenstrom, M Membran

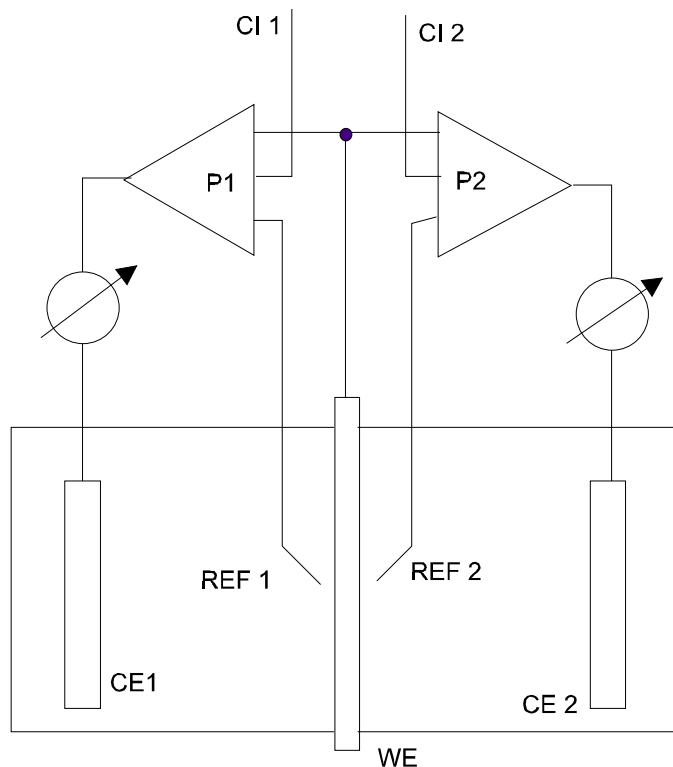
POT 1 regelt die Referenzelektrode RE 1 der Zelle 1 auf virtuelles Erdpotential, da der Steuereingang SE (Control Input) von POT 1 auf Erde liegt. Der dazu erforderliche Strom wird über die Gegenelektrode GE1 geliefert. POT 2 kontrolliert das Potential der Referenzelektrode RE 2 auf die in den Steuereingang (Control Input) SE 2 eingegebene Spannung gegen Erde bzw. gegenüber der auf virtueller Masse gehaltenen Referenzelektrode RE 1, d.h. POT 2 bildet das Differenzpotential.

Der zur Bildung des Differenzpotentials notwendige Strom muss zwischen den beiden Steuerelektroden ST1 und ST2 fließen. Sie werden an die entsprechenden Gegenelektrodenbuchsen GE1 und GE2 angeschlossen.

Zur Vermeidung von Ringerden wird POT 2 durch Ziehen der Erdungsbrücke erdfrei geschaltet. Beide Buchsen WE der Potentiostaten POT 1 und POT 2 werden miteinander verbunden. Zur Messung kleiner Ströme müssen die Zelle und die Zuleitungen abgeschirmt werden. NB: Wenn Sie Potentiostaten mit eingebautem Null-Ohm-Amperemeter (z.B. unsere Typen LB 75 L, LB 84 AR oder POS 88) einsetzen, darf die Verbindung zwischen WE 1 und WE 2 nicht extern geerdet werden. Dann müssen allerdings alle WE - Leitung (zusätzlich zu den RE - Leitungen) abgeschirmt werden. Grund: Die Arbeitselektrode liegt

bei diesen Elektroden nicht auf Erde, sondern wird virtuell auf Erdpotential gehalten. Zur Registrierung von Stromdichte - Potentialkurven kann die Potentialbuchse SE 2 des POT 2 angesteuert werden. Solange beide Potentiostaten nicht übersteuert sind (Overload - Anzeige!) stimmt die Eingangsspannung mit dem geregelten Differenzpotential überein.

Für Permeationsmessungen wird eine ähnliche Messanordnung verwendet. Anstelle der Membran wird jedoch eine Metallfolie eingesetzt, die als Arbeitselektrode geschaltet wird. Das ist ohne zusätzlichen Aufwand nur mit Potentiostaten möglich, deren Arbeitselektrode auf Erde liegt. Sollen die Ströme gemessen werden, dann kann die Strommessung nur im Gegenelektrodenkreis erfolgen, da die Arbeitselektrodenleitung die Summe der beiden Ströme zu den Potentiostaten überträgt (geeigneter Potentiostat: z.B. TG 97 Potentiostat / Galvanostat).



Bei obiger Anordnung können beide Zellen sowohl potentostatisch als auch galvanostatisch gesteuert werden. Anm: Auch hier muss die Erdungsbrücke eines Potentiostaten entfernt werden, seine Erdung erfolgt dann über die Arbeitselektrodenleitung.

7. Redoxpotentialmessung

Sofern Sie mit einer Platin- oder Goldelektrode als Gegenelektrode arbeiten, können Sie auf sehr einfache Weise das Redoxpotential bestimmen. Stecken Sie dazu einfach die (Edelmetall-) Gegenelektrode an den Arbeitselektrodenanschluss des Potentiostaten an und schalten Sie ihn dann auf Ruhepotentialmessung (Stellung "-Er" bei unseren Potentiostaten). Das sich an der Platinelektrode einstellende Potential ist das Redoxpotential.

8. Potentiostat als HiFi - Verstärker

Zum Schluss noch ein Schmankerl für Musikliebhaber: Einen Potentiostaten können Sie als extrem hochwertigen HiFi - Verstärker benutzen: Der Potentiostat als Spannungsverstärker bietet hier eine gute Lösung: Sollten Sie einen Leistungspotentiostaten betreiben, z.B. aus unserer HP- oder STP - Serie, dann müssen Sie entsprechend leistungsstarke Boxen anschließen. Achtung: In der hier gezeigten Schaltung haben wir den Ausgangskondensator gestrichelt eingezeichnet. Er dient nur dazu, den Lautsprecher vor Gleichstrom zu schützen. Puristen, die die Potentiostatennullpunkte kontrollieren und

ab und zu nachstellen, dürfen diesen Kondensator weglassen. Das bringt dann die absolut saubere Tiefendurchsteuerung. Bitte keinen Klangregler dazwischen schalten: Er würde den hervorragenden Frequenzgang und den konkurrenzlos niedrigen Klirrgrad stören!

Vorgaben für R1 und R2: Für einen 2 A - Potentiostaten sollte die Ausgangsspannung an 8 Ohm nicht höher als 16 V laufen, für einen 5 - A - Potentiostaten nicht höher als 40 V usw. ($R = 8 \text{ Ohm} = U / I$). Entsprechend verwenden Sie folgende Widerstände: (berechnet für 1 V Ansteuerung)

Maximalstrom	Spannung	R1	R2	Leistung
2 A	16 V	15 kOhm	1 kOhm	32 W
3 A	24 V	24 kOhm	1 kOhm	72 W
5 A	40 V	39 kOhm	1 kOhm	200 W

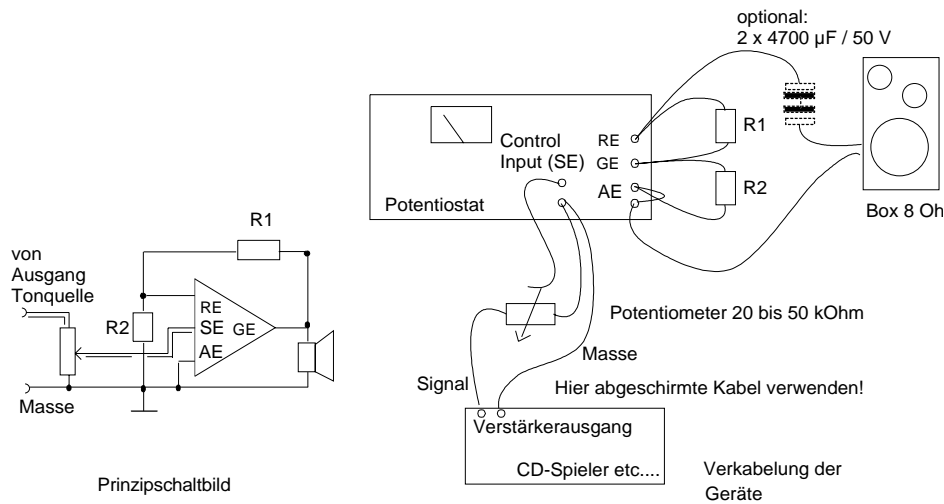


Bild 6: Ein Potentiostat als HiFi - Verstärker

<http://www.bank-ic.de>